

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442712 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442712**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.06 BUP 19/2024**

(51) MKP:

C08B 15/00 (2006.01)

D06M 13/513 (2006.01)

D06M 13/152 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

(71)

Zgłaszający:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72)

Twórca(-y):

ANNA MASEK, Łódź, PL

STEFAN CICHOSZ, Zgierz, PL

MATEUSZ PEŚKO, Łowicz, PL

(74)

Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54)

Tytuł:

Sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwutleniających naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy

(57)

Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwutleniających naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy, który polega na tym, że najpierw włókna celulozy poddaje się działaniu 11,5% roztworu 3-(metakryloksypropylo)trimetoksylanu w etanolu, zawierającego nadto kwercetynę, w czasie 24 godzin w temperaturze 40°C, następnie odsącza się celulozę i poddaje suszeniu w czasie 24 godzin w temperaturze $\geq 100^\circ\text{C}$. Dalej osad powstały po wysuszeniu oczyszcza się przez utworzenie dyspersji tego osadu w acetonie, po czym osad odsącza się, przemywa wodą destylowaną i suszy do stałej masy w temperaturze 70°C.

Sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwutleniających naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwutleniających naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy. Tak przygotowane naturalne włókna celulozy przeznaczone są głównie do zastosowania w technologii polimerów jako wielofunkcyjne napełniacze o dodatkowym działaniu przeciwstarzeniowym.

W opisie zgłoszenia wynalazku US 3230170A ujawniono sposób zwiększania odporności termicznej materiałów celulozowych, polegający na ich impregnacji z wykorzystaniem mieszaniny morfiny oraz pentaerytrytolu, a także mieszaniny melaminy oraz diglikoloaminy/piperazyny/formamidu dimetylu, w odpowiednim stosunku wagowym względem użytej ilości włókien naturalnych.

Zgodnie z opisem zgłoszenia wynalazku US 3211516A możliwe jest również zwiększenie odporności termicznej materiałów celulozowych na drodze modyfikacji przy użyciu diamin zawierających łańcuchy alkilowe o długości od 1-6 atomów węgla. Jednocześnie zastrzeżono, że w procesie modyfikacji mogą zostać użyte związki fenolowe oraz proteiny.

Z kolei, z opisu zgłoszenia wynalazku US 20100240806A1 wiadomo, iż modyfikowane włókna celulozowe przygotowuje się przy użyciu 75% wagowych lub więcej poli(kwasu mlekowego) i 0,05-10% wagowych nanowłókien celulozowych.

Z opisu zgłoszenia wynalazku P. 435848 jest znany sposób zwiększania odporności termicznej naturalnych polisacharydów, zwłaszcza naturalnych włókien celulozy, polegający na tym, że najpierw włókna osusza się do zawartości w nich wilgoci $2,5 \pm 0,7\%$, następnie na osuszone włókna działa się kilkakrotnie acetonem, użytym za każdym razem w ilości 30 części objętościowych na 1 część wagową włókien, w jednakowym czasie 24 godziny i jednakowej temperaturze 40°C , z oddestylowaniem rozpuszczalnika pod próżnią po każdym działaniu acetonem. Po działaniu acetonem na włókna działa się kilkakrotnie 96% etanolem, za każdym razem użytym w ilości 30 części objętościowych na 1 część wagową włókien, w temperaturze 40°C , w czasie 65 godzin podczas pierwszego etapu działania etanolem i w czasie 24 godzin podczas

następnych etapów działania etanolem, z oddestylowaniem rozpuszczalnika pod próżnią po każdym działaniu etanolem. Po obróbce acetonem i etanolem włókna suszy się 16 – 24 godziny w temperaturze 70 - 100°C.

Natomiast w opisie zgłoszenia wynalazku P. 435849 ujawniono sposób zwiększania odporności termicznej naturalnych polisacharydów, zwłaszcza naturalnych włókien celulozy, polegający na tym, że po działaniu na włókna acetonem jak w zgłoszeniu P. 435848, na włókna działa się kilkakrotnie 99,7% toluenem, za każdym razem użytym w ilości 30 części objętościowych na 1 część wagową włókien, w temperaturze 40°C, w czasie 65 godzin podczas pierwszego etapu działania toluenem i w czasie 24 godzin podczas następnych etapów działania toluenem, z oddestylowaniem rozpuszczalnika pod próżnią po każdym działaniu toluenem i po obróbce acetonem i toluenem włókna suszy się w czasie 16 - 24 godzin w temperaturze 70 - 100 °C.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu zwiększania odporności termicznej naturalnych polisacharydów, zwłaszcza naturalnych włókien, prowadzącego jednocześnie do nadania właściwości antyutleniających.

Sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwutleniających naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy, **według wynalazku** polega tym, że najpierw włókna celulozy poddaje się działaniu roztworu 3-(metakryloksypropylo)trimetoksyilanu w etanolu, o stężeniu 11,5%, zawierającego nadto kwercetynę, przy zachowaniu stosunku wagowego celuloza : silan : kwercetyna = 20 : 60 : 3, w czasie 24 godzin w temperaturze 40°C. Następnie odsącza się celulozę i poddaje suszeniu w czasie 24 godzin w temperaturze $\geq 100^\circ\text{C}$, korzystnie 120°C, podczas którego następuje sprzężenie silanu i kwercetyny na powierzchni celulozy. Osad powstały po wysuszeniu oczyszcza się przez utworzenie jego dyspersji w acetonie, stosując 25 ml acetonu/1 g celulozy, korzystnie w trakcie ciągłego mieszania w ciągu 1 godziny, po czym osad odsącza się, przemywa wodą destylowaną i suszy do stałej masy w temperaturze 70°C.

Naturalne włókna celulozy po modyfikacji według wynalazku odznaczają się zwiększoną temperaturą degradacji oraz właściwościami przeciwutleniającymi, dzięki czemu z powodzeniem mogą być wykorzystane w roli aktywnego i wielofunkcyjnego napelnacza stosowanego w przemyśle tworzyw sztucznych. W sposobie według wynalazku wykorzystuje się naturalne substancje przyjazne środowisku, które zastępują

stosowane dotychczas w przemyśle tworzyw sztucznych syntetyczne antyutleniacze. Nadto sposób według wynalazku jest prosty i tani.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym Fig. 1 przedstawia wyniki analizy właściwości włókien celulozowych modyfikowanych sposobem według wynalazku i włókien niemodyfikowanych, a) w widma w podczerwieni, b) krzywe termograwimetryczne, zaś Fig. 2 przedstawia wykresy właściwości kompozycji polimerowych, a) indeksu karbonylowego i b) współczynnika starzenia, zawierających niemodyfikowane i modyfikowane włókna celulozy.

Przykład 1.

Włókna celulozy poddano działaniu 11,5-procentowego roztworu 3-(metakryloksypropylo)trimetoksylanu w etanolu, zawierającego także kwercetynę, przy zachowaniu stosunku wagowego celuloza : silan = 1 : 3 i stosunku wagowego celuloza : kwercetyna = 20 : 3. Reakcję prowadzono w ciągu 24 godzin w temperaturze 40°C. Następnie celulozę odsączono i poddano suszeniu w czasie 24 godzin w temperaturze 120°C. Po wysuszeniu osad celulozy oczyszczono przez utworzenie dyspersji celulozy w acetonie stosując 25 ml acetonu/1 g celulozy w ciągu 1 godziny w trakcie ciągłego mieszania, po czym osad odsączono i przemyto wodą destylowaną użytą w ilości 50 ml /1 g celulozy. W końcu osad wysuszono w temperaturze 70°C.

Wykonano widma w podczerwieni otrzymanego proszku celulozy zmodyfikowanej oraz i celulozy niemodyfikowanej (ref.) przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z analizą Fouriera (FT-IR) (rozdzielczość 4 cm⁻¹, 64 skany). Wykorzystano spektrometr Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fischer Scientific Instruments, Waltham, MA, USA) wyposażony w przystawkę Smart Orbit ATR.

Zbadano także odporność termiczną proszku celulozy zmodyfikowanej oraz celulozy niemodyfikowanej przy użyciu analizy termograwimetrycznej (TGA) w zakresie temperatur 25 - 1000°C w powietrzu syntetycznym (szybkość grzania: 20°C/minutę, przepływ gazu 60 cm³/minutę). Zastosowano aparat: Mettler Toledo TGA/DSC 1 STARe (Mettler Toledo, Greifensee, Szwajcaria). Naważki proszku celulozy modyfikowanej i niemodyfikowanej poddanych badaniom zostały uprzednio wysuszone przez 24 godziny w temperaturze 100°C.

Na podstawie analizy widm w podczerwieni (Fig. 1a) zaobserwowano zmiany

w strukturze chemicznej włókien celulozy modyfikowanej, które widoczne są szczególnie w zakresie $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, gdzie pojawia się dodatkowy pik (ok. 1650 cm^{-1}). Pasma to może być przypisane do ugrupowań $\text{C}=\text{C}$ lub $\text{C}=\text{O}$ obecnych w strukturze kwercetyny szczepionej chemicznie na powierzchni włókien celulozy. Analizując wyniki badania stabilności termicznej proszków celulozy modyfikowanej i niemodyfikowanej, które przedstawiono na Fig. 1b, można było wnioskować o poprawie odporności termicznej celulozy modyfikowanej oraz zwiększeniu temperatury początkowego rozkładu $T_{05\%}$ świadczącej o ubytku 5% masy analizowanej próbki. Dowodami przedstawionej powyżej tezy są dane zaprezentowane w tabelicy 1 przedstawiającej wartości temperatur ubytku masy dla rozkładu termicznego ($T_{x\%}$ - temperatura, w której masa próbki zmniejszyła się o $x\%$). Dla rozkładu w atmosferze tlenowej próbki celulozy modyfikowanej zaobserwowano zwiększenie wartości $T_{05\%}$ z 289°C do 310°C . Zauważono także, że w przypadku próbki celulozy modyfikowanej temperatury przypisane do kolejnych ubytków masy są wyższe niż w przypadku próbki celulozy niemodyfikowanej (ref.).

Tabela 1.

Próbka	$T_{05\%}$	$T_{10\%}$	T_{15}	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
Ref.	289	318	329	335	348	465
celuloza modyfikowana	310	329	334	338	349	481

Zaobserwowane przesunięcie temperatury początku rozkładu termicznego próbki celulozy modyfikowanej w kierunku wyższych wartości, świadczące o opóźnieniu procesu utleniania włókien celulozy modyfikowanej, co jest prawdopodobnie związane z obecnością kwercetyny wyłapującej wolne rodniki powstające podczas starzenia kompozycji polimerowej.

Przykład 2.

Modyfikowane włókna celulozy przygotowano postępując jak w przykładzie 1. Następnie sporządzono 7 kompozycji o następujących składach:

kompozycja 1

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140) - 100 części wagowych

kompozycja 2

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140)	- 100 części wagowych,
niemodyfikowane włókna celulozy	- 5 części wagowych

kompozycja 3

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140)	- 100 części wagowych,
niemodyfikowane włókna celulozy	- 10 części wagowych

kompozycja 4

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140)	- 100 części wagowych,
niemodyfikowane włókna celulozy	- 15 części wagowych

kompozycja 5

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140)	- 100 części wagowych,
modyfikowane włókna celulozy	- 5 części wagowych

kompozycja 6

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140)	- 100 części wagowych,
modyfikowane włókna celulozy	- 10 części wagowych

kompozycja 7

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140)	- 100 części wagowych,
modyfikowane włókna celulozy	- 15 części wagowych.

Próbki kompozycji wytworzono za pomocą mikromieszarki w temperaturze 110°C (50 obrotów/minutę, 20 minut). Przed wprowadzeniem do kompozycji, włókna celulozy zostały wysuszone w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Następnie przygotowane kompozycje były wprowadzane na walcarkę (temperatura pokojowa, frykcja: 1:1,1;

30 s). Później przetworzone mieszanki sprasowywano w temperaturze 160° , pod ciśnieniem $1,25 \times 10^4$ kPa w czasie 10 minut w stalowej formie pomiędzy dwoma warstwami folii teflonowej.

Wytworzone w ten sposób próbki poddano procesowi starzenia UV, który trwał 400 godzin i był przeprowadzony w komorze starzeniowej Atlas UV 2000 (Atlas Material Testing Technology LLC, Mr. Prospect, IL, USA). Test ekspozycji na promieniowanie UV podzielono na dwa naprzemiennie powtarzające się cykle: a) moc promieniowania $0,7 \text{ W/m}^2$, 8 h, 60°C ; b) moc promieniowania $0,4 \text{ W/m}^2$, 4 h, 50°C .

Zbadano właściwości wytworzonych kompozycji przed i po przeprowadzeniu procesu starzenia. Zmiany w strukturze chemicznej wytworzonych próbek potwierdzono przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z analizą Fouriera (FT-IR) (rozdzielczość 4 cm^{-1} , 64 skany). Wykorzystano spektrometr Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fischer Scientific Instruments, Waltham, MA, USA) wyposażony w przystawkę Smart Orbit ATR.

Następnie przeprowadzono pomiar właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick-Roell. Badane próbki zostały wycięte w kształcie wiosełek wg normy ISO-37.

Zmiany struktury chemicznej w/w kompozycji zostały przedstawione w postaci indeksu karbonylowego próbek po starzeniu na Fig. 2a rysunku. Indeks karbonylowy stanowi stosunek absorbancji piku odpowiadającego grupom karbonylowym powstającym w trakcie utleniania/degradacji polimeru (ok. 1750 cm^{-1}) do intensywności piku przypisanego wiązaniom C-H w łańcuchu węglowym polimeru (ok. 2900 cm^{-1}). Im wyższa wartość indeksu karbonylowego, tym bardziej znaczące utlenienie próbki kompozycji. Dlatego też, na podstawie danych przedstawionych na Fig. 2a rysunku, zaobserwowano mniejszą degradację próbek napełnionych modyfikowanymi włóknami celulozy w porównaniu z próbkami zawierającymi niemodyfikowane włókna naturalne. Ponadto utlenienie kompozycji zawierającej dodatek modyfikowanej celulozy jest mniejsze niż dla próbki kompozycji bez tego dodatku.

Zmiany właściwości mechanicznych przygotowanych próbek zostały przedstawione na Fig. 2b rysunku, która obrazuje zmiany współczynnika starzenia. Współczynnik starzenia stanowi iloraz iloczynów wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu po i przed starzeniem. Dokładne wartości wytrzymałości na rozciąganie (TS)

i wydłużenia przy zerwaniu (E_b) dla analizowanych kompozycji przed i po przeprowadzonym procesie starzenia UV zostały podane w tablicy 2. Im współczynnik starzenia bliższy jedności, tym mniej zmienione są właściwości mechaniczne kompozycji po przeprowadzonym procesie starzenia. W związku z powyższą informacją oraz danymi przedstawionymi na Fig. 2b, stwierdzono zachowanie właściwości mechanicznych po przeprowadzonym procesie starzenia w przypadku kompozycji zawierających modyfikowane włókna celulozy.

Tablica 2.

<i>Próbka</i>	<i>Ilość napelnacza [cz. wag.]</i>	<i>Przed starzeniem</i>		<i>Po 400 h starzenia UV</i>	
		<i>TS [MPa]</i>	<i>E_b [%]</i>	<i>TS [MPa]</i>	<i>E_b [%]</i>
Ref.	-----	41 ± 2	980 ± 30	11,3 ± 0,8	360 ± 30
celuloza niemodyfikowana	5	39 ± 1	980 ± 20	7,2 ± 0,8	180 ± 50
	10	34 ± 6	870 ± 50	7,2 ± 0,3	110 ± 40
	15	20 ± 3	590 ± 50	8,4 ± 0,2	80 ± 10
celuloza modyfikowana	5	35 ± 3	930 ± 50	12 ± 1	390 ± 30
	10	36 ± 2	960 ± 20	19 ± 1	560 ± 30
	15	21 ± 3	630 ± 50	15 ± 1	480 ± 30

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwutleniających naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy, **znamienny tym**, że najpierw włókna celulozy poddaje się działaniu 11,5 % roztworu 3-(metakryloksypropylo)trimetoksyilanu w etanolu, zawierającego nadto kwercetynę, przy zachowaniu stosunku wagowego celuloza : silan : kwercetyna = 20 : 60 : 3, w czasie 24 godzin w temperaturze 40°C, następnie odsącza się celulozę i poddaje suszeniu w czasie 24 godzin w temperaturze $\geq 100^{\circ}\text{C}$, dalej osad powstały po wysuszeniu oczyszcza się przez utworzenie dyspersji tego osadu w acetonie stosując 25 ml acetonu/1 g celulozy, po czym osad odsącza się, przemywa wodą destylowaną i suszy do stałej masy w temperaturze 70°C.

2. Sposób według zastrz.1, **znamienny tym**, że suszenie celulozy po działaniu roztworem silanu prowadzi się w temperaturze 120°C.

3. Sposób według zastrz.1, **znamienny tym**, że dyspersję osadu celulozy w acetonie sporządza się w trakcie ciągłego mieszania w ciągu 1 godziny.

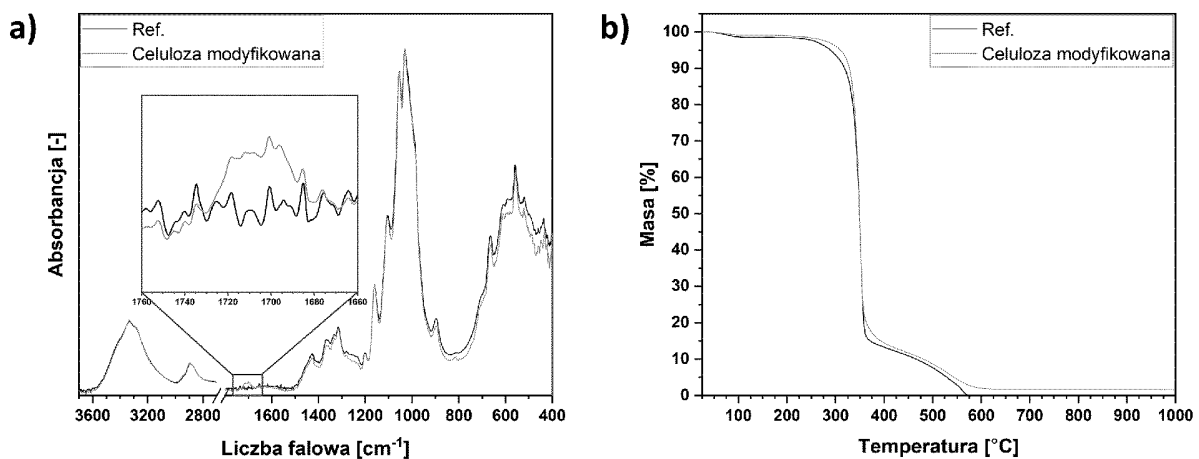


Fig. 1

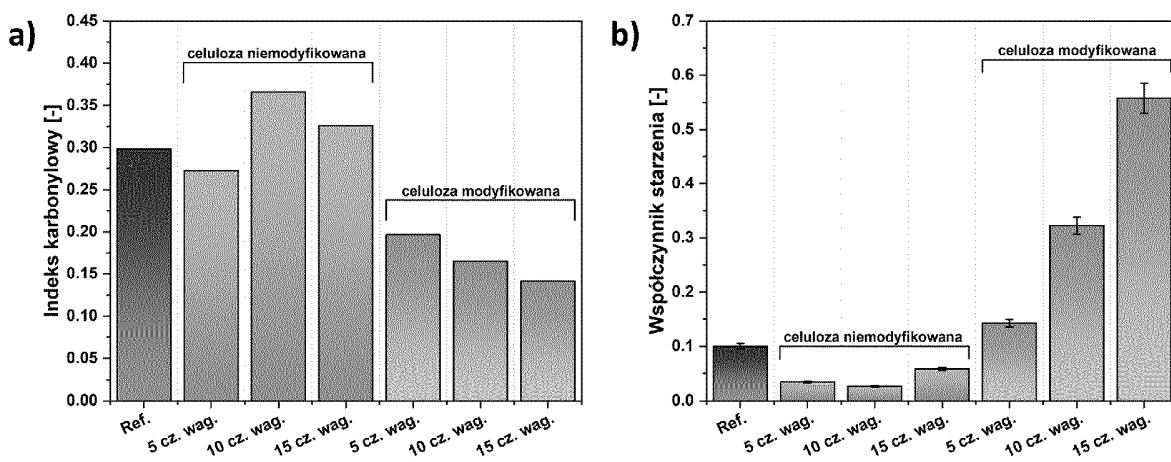


Fig. 2



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.442712

Klasyfikacja zgłoszenia: C08B15/00 (2006.01), D06M13/513 (2006.01), D06M13/152 (2006.01) C08L1/02 (2006.01), C08K9/06(2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C08B, D06M, C08K, C08L		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Internet (Google)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	S. Cichosz i inni, Polymer Bulletin (2019) 76: 2147–2162, "Universal approach of cellulose fibres chemical modification result analysis via commonly used techniques"	1-3
A	N. Stoyanova i inni, Antioxidants 2020, 9(3), 232, "Antioxidant and Antitumor Activities of Novel Quercetin-Loaded Electrospun Cellulose Acetate/Polyethylene Glycol Fibrous Materials"	1-3
A	US2004234760 A1 (RAYONIER PRODUCTS AND FINANCIAL SERVICES COMPANY), 25.11.2004r., str. 10 akapit [0116] - str. 11	1-3
A	PL435848 A1 (POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL), 19.05.2022r.	1-3
<input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonał/-a: Marzena Ulanowska

data 15.12.2022r.

Ekspert

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 03.11.2022r.